

Metallkomplexe mit *N,N*-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureestern¹⁾

Peter W. Lednor, Wolfgang Beck*, Hans G. Fick und Horst Zippel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 2. Mai 1977

Mit den aus α -Aminosäureestern und Chlordiphenylphosphin erhaltenen, optisch aktiven Titel-liganden werden eine Reihe von Metallkomplexen von Palladium(II), Platin(II), Rhodium(I) sowie von Chrom-, Molybdän-, Wolfram- und Mangancarbonylen und deren spektroskopische Daten beschrieben. Die P–N-Bindung in den freien Liganden läßt sich mit HCl spalten, Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester an der CH₂-Gruppe monoalkylieren.

Metal Complexes with *N,N*-Bis(diphenylphosphino)- α -amino Acid Esters

A series of metal complexes of palladium(II), platinum(II), rhodium(I) and carbonyl complexes of chromium, molybdenum, tungsten and manganese with the optically active title ligands (obtained from α -amino acids and chlorodiphenylphosphine) is described. The P–N-bond of the free ligands is cleaved by HCl; bis(diphenylphosphino)glycine methylester can be monoalkylated at the CH₂ group.

Übergangsmetallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden²⁾ sowie Verbindungen mit optisch aktiven Liganden als Katalysatoren für asymmetrische Synthesen³⁾ sind in der letzten Zeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Unser Interesse gilt der Modifizierung von optisch aktiven Naturstoffen⁴⁾ (α -Aminosäuren, Peptide, Zucker, Terpene, Alkaloide), z. B. durch Einführung von Phosphingruppen, wodurch „stärkere“ Liganden erhalten werden. Solche leicht zugänglichen optisch aktiven Phosphine können z. B. auch für die Trennung von enantiomeren Metallkomplexen⁵⁾ in Betracht gezogen werden. Im folgenden berichten wir über die Darstellung von Aminophosphinen aus L- α -Aminosäureestern und über eine Reihe von Metallkomplexen mit diesen neuen Liganden⁶⁾. Komplexe mit den Bis(phosphino)aminen (Ph₂P)₂NR (R = Alkyl) von Palladium(II), Nickel(II) und von Molybdäncarbonylen wurden von Payne et al.⁷⁾ beschrieben. Unseres Wissens

¹⁾ 12. Mitteilung über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. Frühere Mitteilungen von W. Beck und Mitarbb.: Z. Naturforsch., Teil B 27, 1140 (1972); 31, 832 (1976); Chem. Ber. 106, 1781 (1973); 107, 3476 (1974); 109, 965, 970 (1976); J. Organomet. Chem. 112, 361 (1976); Lit.⁶⁾; 127, C 40 (1977); Inorg. Chim. Acta 20, L 11 (1976); J. Organomet. Chem. 133, 307 (1977).

²⁾ G. L. Eichhorn (Ed.), Inorganic Biochemistry, Elsevier, Amsterdam 1973.

³⁾ H. B. Kagan, Pure Appl. Chem. 43, 401 (1975).

⁴⁾ P. W. Lednor, W. Beck und G. Thiel, Inorg. Chim. Acta 20, L 11 (1976).

⁵⁾ H. Brunner, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).

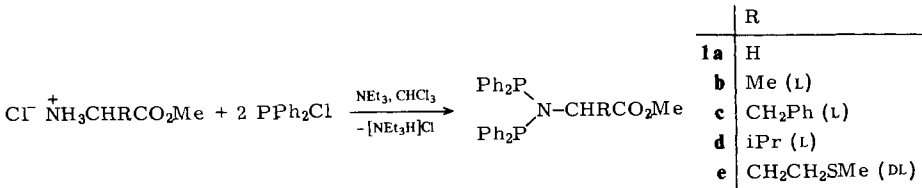
⁶⁾ Vorläufige Veröffentlichung: P. W. Lednor, W. Beck und H. G. Fick, J. Organomet. Chem. 113, C 19 (1976).

⁷⁾ D. S. Payne und A. P. Walker, J. Chem. Soc. C 1966, 498; G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie und D. S. Payne, J. Chem. Soc. 1964, 1543.

findet sich in der Literatur bisher nur ein Beispiel eines Aminophosphins mit einem α -Aminosäurerest ($\text{Me}(\text{RO})\text{PNHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$; $\text{R} = \text{Zuckerrest}$)⁸⁾.

Darstellung von *N,N*-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureestern

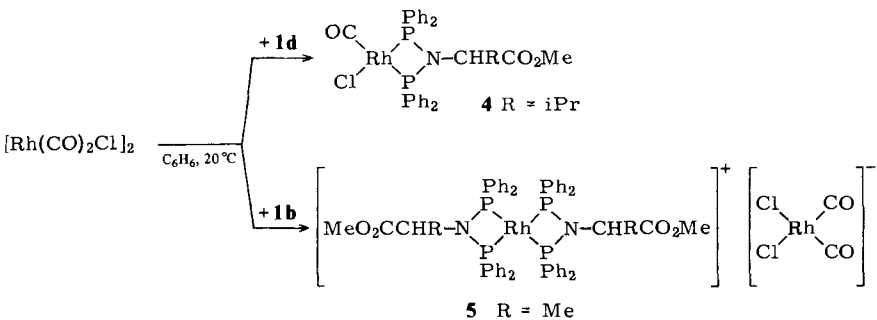
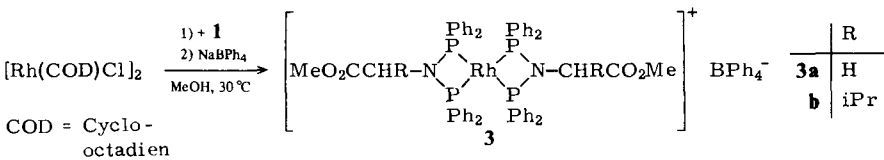
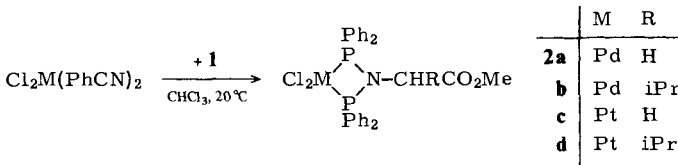
Die Umsetzung von Chlordiphenylphosphin mit α -Aminosäure-methylester-hydrochloriden in Gegenwart von Triethylamin liefert mit 50–70% Ausbeute die zweizähligen Aminophosphine **1** als farblose, gegen Luft und Feuchtigkeit stabile Kristalle.



Metallkomplexe mit Diphenylphosphino- α -aminosäureestern

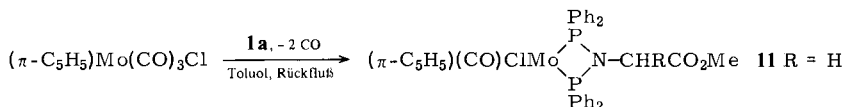
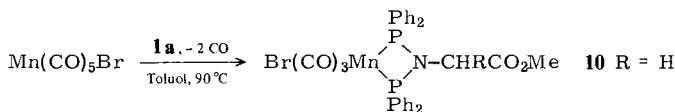
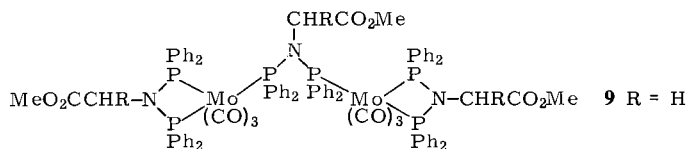
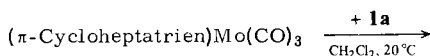
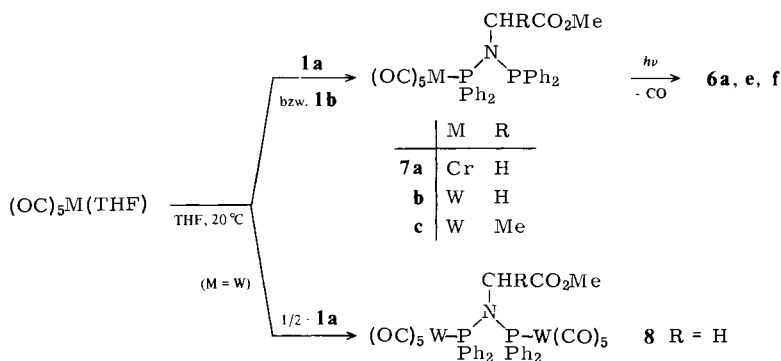
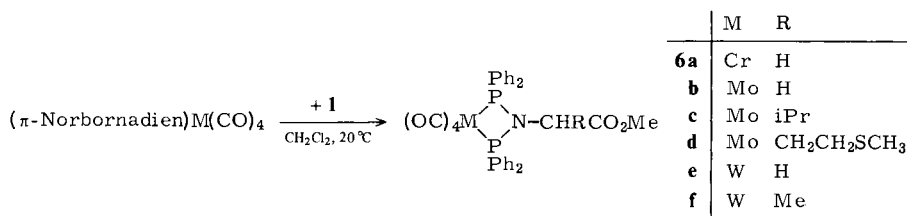
a) Aus den freien Liganden

Planare Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Rhodium(I) werden durch Substitution von leicht austretenden Liganden oder durch Halogenbrückenspaltung erhalten:



⁸⁾ E. E. Nifant'ev, S. M. Markov, A. P. Tuseev und A. F. Vasil'ev, Sintez Prirodn. Soedin., ikh Analogov i Fragmentov, Akad. Nauk SSSR., Otd. Obshch. i Tekhn. Khim. **1965**, 42 [Chem. Abstr. **65**, 10651 (1966)].

Zu 2–5 analoge Komplexe mit phosphinhaltigen Liganden sind bekannt^{9–12}. Die Umsetzung von **1d** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ führt wie mit dem 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan



⁹⁾ F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London 1973.

¹⁰⁾ R. R. Schrock und J. S. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2397 (1971).

¹¹⁾ A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 893.

¹²⁾ J. T. Mague und J. P. Mitchener, *Inorg. Chem.* **8**, 119 (1969).

zum monomeren *cis*-Komplex **4**, während mit anderen Bis(diphenylphosphino)alkanen $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PPh}_2$ ($n = 1, 3, 4$) dimere Komplexe erhalten wurden¹¹⁾. Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit **1b** liefert den ionischen Komplex **5**; analog verläuft die Umsetzung mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen¹²⁾.

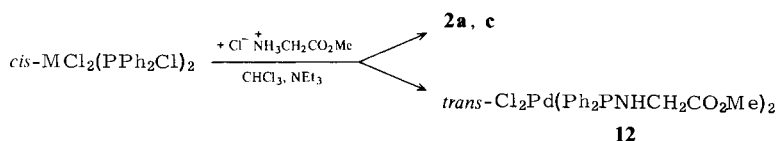
Ebenso sind Carbonylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram(0), Mangan(I) und Molybdän(II) zugänglich.

11 ist chiral. Komplexe dieses Typs mit optisch aktiven Phosphinoaminosäureestern sollen noch näher untersucht werden.

Die Drehwerte der optisch aktiven Aminophosphine und von deren Metallkomplexen sind in Tab. 5 aufgeführt.

b) Aus koordiniertem Chlordiphenylphosphin

Die Komplexe **2a** und **c** bilden sich auch, jedoch in geringerer Ausbeute, aus den Chlordiphenylphosphin-Komplexen⁴⁾:

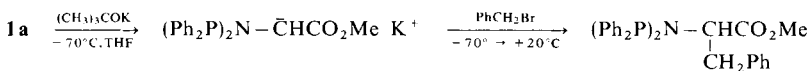


Nach dieser Methode wurde unter Verwendung von zwei Äquivalenten Glycin-methylester-hydrochlorid die Palladiumverbindung **12** mit zwei einzähnigen Aminophosphinliganden erhalten.

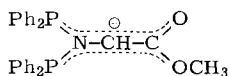
Reaktionen von **1a**

a) Mit HCl erfolgt in Benzol oder Methanol rasch und quantitativ Spaltung der P–N-Bindung unter Rückbildung des Glycin-methylester-hydrochlorids. Dagegen läßt sich am koordinierten **1a** des Komplexes **6e** mit HCl die P–N-Bindung nicht öffnen.

b) Die Umsetzung von **1a** mit Kalium-*tert*-butylat in THF und Alkylierung mit Benzylbromid führt über das α -Aminocarbanion zum Derivat des Phenylalanins (Racemat von **1c**).



Bemerkenswert ist, daß wie mit *N*-[Bis(alkylthio)methylen]- α -aminosäureestern¹³⁾ ausschließlich Monoalkylierung erfolgt. Die leichte Alkylierung läßt sich auf die durch Konjugation mit der $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}$ -Gruppierung erhöhte Stabilität des Carbanions zurückführen.



¹³⁾ D. Hoppe, Angew. Chem. **87**, 450 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 426 (1975).

Damit eröffnet sich ein neuer allgemeiner Weg zum Aufbau höherer α -Aminosäuren aus **1a** unter Verwendung der Diphenylphosphinreste als Aminoschutzgruppe, die sich mit HCl leicht abspalten läßt.

Versuche zur Alkylierung von koordiniertem **1a** in den Verbindungen **2c** und **6a** führten zur teilweisen Zersetzung der Komplexe; eine Alkylierung konnte nicht festgestellt werden.

Versuche zur katalytischen Hydrierung mit **4**

4 katalysiert die Hydrierung von 1-Hexen und die Hydroformylierung von Cyclohexen und α -Methylstyrol (Bedingungen s. exp. Teil). Versuche zur asymmetrischen Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure mit dem optisch aktiven **4** als Katalysator waren nicht erfolgreich*).

IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten

Die IR-Spektren (Tab. 1) der Komplexe **6** zeigen die für *cis*-M(CO)₄L₂ (Punktgruppe C_{2v}) zu erwartenden vier νCO -Banden (2A₁ + B₁ + B₂). Bei **6a** und **6e** fallen die B₁- und B₂-Schwin-

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹)

Verb.	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$			νCO -Ester ^{d)}	$\nu\text{P}-\text{N}^{\text{d)}$	$\nu\text{M}-\text{Cl}^{\text{d)}$
1a				1742, 1748	829	
b				1736, 1741	836	
c				1744, 1753 sh	836	
d				1729	833	
e				1739	809	
2a				1743, 1755 sh	810	298, 282
b				1740, 1752	767	302, 285
c				1745, 1756 sh	807	308, 290
d				1740, 1750 sh	764	308, 287
3a				1735, 1755	803	
b				1735, 1745 sh	760	
4	2015 ^{b)}			1733, 1740 sh	762	298
5	2070	1992 ^{b)}		1735, 1765	758	315, 285
6a	2013 (A ₁ [†])	1931 (A ₁ [†])	(B ₁) 1907 (B ₂) ^{a)}	1739, 1755 sh	800	
b	2026	1936	1918 1914 ^{a)}	1758, 1764 sh	812	
c	2024	1938	1910 1902 ^{a)}	1728, 1743	756	
d	2024	1938	1912 1908 sh ^{a)}	1738	754	
e	2022	1929	1908 ^{a)}	1736, 1755 sh	800	
f	2022	1930	1907 1902 sh ^{a)}	1735, 1753 sh	743	
7b	2073 (A ₁)	1987 (B ₁)	1948 (E) 1933 (A ₁) ^{a)}	1758, 1737 sh	799	
8	2073	1982	1943 ^{d)}	1757, 1738 sh	794	
9	1980	1877	1843 ^{a)}	1732, 1756	790	
10	2033	1972	1919 ^{c)}	1742, 1755 sh	812	
11		1868 ^{c)}		1745, 1735 sh	800	
12	νNH 3320			1745	843	355

^{a)} In Cyclohexan.

^{b)} In Methylenchlorid.

^{c)} In Chloroform.

^{d)} In KBr.

* Herrn Prof. Dr. H. Brunner, Universität Regensburg, danken wir für die Ausführung dieses Versuchs.

gungen zusammen. Die Lage der νCO -Banden der Komplexe **6** unterscheidet sich nur wenig von denen in Tetracarbonylverbindungen mit anderen Bisphosphinliganden, wie $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Alykl}$) oder $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{PPh}_2$ ⁷⁾. Den hier untersuchten Aminophosphinen kommt ein ähnliches σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen wie Diphenylalkylphosphinen zu.

Nach dem IR-Spektrum führt die Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ mit **1a** meist zu einem Gemisch der Verbindungen **7b** und **8** (siehe auch Analysendaten und ¹H-NMR-Spektren).

Die drei νCO -Absorptionen von etwa gleicher Intensität weisen die Verbindung **10** als *cis*-Tricarbonylkomplex aus¹⁴⁾.

Weitere charakteristische IR-Banden sind die $\nu\text{C}=\text{O}(\text{Ester})$ -, νPN -, νNH - und $\nu\text{Metall-Cl}$ -Absorptionen. Die νPN -Banden der Aminophosphine rücken durch Koordination nach kleineren Wellenzahlen. Dies wurde auch von *Payne*⁷⁾ beobachtet und steht mit einer Metall-Rückbindung in antbindende π -PN-Orbitale in Einklang. Erwartungsgemäß treten für die *cis*-Komplexe **2a**–**d** zwei νMCl -Banden auf.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten

Verbindung	Struktur- element	Chem. Verschiebung ^{a)}	Multiplizität	Kopplungskonst. (Hz)	
1a	C_6H_5	2.70	s	$J_{\text{PNCH}} = 11$	
	CH_2	5.97	t		
	OCH_3	6.70	s		
b	C_6H_5	2.76	s	$J_{\text{HCCH}} = 7$	
	NCH	5.77	m		
	OCH_3	6.58	s		
	CCH_3	8.6	d		
c	C_6H_5	2.72	s	$J_{\text{HCCH}} = 8$	
	NCH	5.75	m		
	CCH_2	6.59	d		
	OCH_3	6.85	s		
d	C_6H_5	2.72	d	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$ $J_{\text{PNCH}} = 11$	
	NCH	6.15	d von t		
	OCH_3	6.70	s		
	Me_2CH	7.43	m		
	CCH_3	9.07	d		$J_{\text{HCCH}} = 7$
	CCH_3	9.21	d		$J_{\text{HCCH}} = 7$
	CCH_3	9.21	d		
e	C_6H_5	2.67	s		
	OCH_3	6.58	s		
	SCH_3	8.12	s		
	SCH_3	8.12	s		
2b	C_6H_5	1.74; 2.49	m	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$ $J_{\text{HCCH}} = 6.5$	
	OCH_3	6.77	s		
	CCH_3	9.63	d		
	CCH_3	10.40	d		
d	C_6H_5	1.65; 2.45	m	$J_{\text{HCCH}} = 6$ $J_{\text{HCCH}} = 6$	
	OCH_3	6.75	s		
	CCH_3	9.63	d		
	CCH_3	10.42	d		
3a	C_6H_5	2.7	m breit	$J_{\text{PNCH}} = 6$	
	NCH_2	6.52	t		
	OCH_3	6.92	s		
b	C_6H_5	2.7	m breit	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$ $J_{\text{HCCH}} = 6.5$	
	OCH_3	6.92	s		
	CCH_3	9.75	d		
	CCH_3	10.63	d		

¹⁴⁾ Vgl. R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poe, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2215 (1963).

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Struktur- element	Chem. Verschiebung ^{a)}	Multiplizität	Kopplungskonst. (Hz)
4	C ₆ H ₅	1.68; 2.58	m	
	OCH ₃	6.78	s	
	CCH ₃	9.61	d	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$
	CCH ₃ '	10.38	d	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$
5	C ₆ H ₅	2.61	s	
	NCH	6.08	m	
	OCH ₃	7.18	s	
	CCH ₃	9.11	d	$J_{\text{HCCH}} = 7$
6a	C ₆ H ₅	2.53	s	
	NCH ₂	6.33	t	$J_{\text{PNCH}} = 10.5$
	OCH ₃	6.82	s	
b	C ₆ H ₅	2.58	s	
	NCH ₂	6.32	t	$J_{\text{PNCH}} = 10$
	OCH ₃	6.9	s	
c	C ₆ H ₅	2.67	m	
	NCH	6.37	d von t	$J_{\text{HCCH}} = 5$ $J_{\text{PNCH}} = 13$
d	OCH ₃	6.7	s	
	CCH ₃	9.75	d	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$
	CCH ₃	10.22	d	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$
	C ₆ H ₅	2.57	s	
e	OCH ₃	6.83	s	
	SCH ₃	8.4	s	
	C ₆ H ₅	2.58	s	
f	NCH ₂	6.43	t	$J_{\text{PNCH}} = 10$
	OCH ₃	6.9	s	
	C ₆ H ₅	2.5	m	
7b	OCH ₃	7.05	s	
	CCH ₃	8.95	d	$J_{\text{HCCH}} = 7$
	C ₆ H ₅	2.75	m breit	
	NCH ₂	5.7	d von d	$J_{\text{PNCH}} = 9$ $J_{\text{P'NCH}} = 1$
8	OCH ₃	6.97	s	
	C ₆ H ₅	2.75	m breit	
	NCH ₂	5.25	t	$J_{\text{PNCH}} = 16$
	OCH ₃	6.57	s	
10	C ₆ H ₅	2.62	s	
	NCH ₂	6.17	t	$J_{\text{PNCH}} = 10$
	OCH ₃	6.78	s	
11	C ₆ H ₅	2.46	m breit	
	C ₅ H ₅	5.48	d	$J_{\text{PMoCH}} = 2.3$
	OCH ₃	6.6	s	
	NCH ₂	6.93	m	
12	C ₆ H ₅	2.5	m	
	NH	5.42	breit	
	OCH ₃	6.50	s	
	NCH ₂	6.70	m	

^{a)} Lösungsmittel CDCl₃; τ -Werte, relativ zum internen TMS-Standard.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) der Glycinderivate **1a**, **3a**, **6a**, **b**, **e**, **8** und **10** zeigen die Kopplung der Methylenprotonen mit zwei äquivalenten Phosphoratomen. Bei den Komplexen **3a**, **6a**, **b**, **e** wird im Vergleich zum freien Liganden **1a** eine geringere, in **8** eine größere J_{PNCH} -Kopplung gefun-

den. Die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes in **1d** und in den Komplexen **2b, d, 3b, 4** und **6e** sind diastereotop; die dadurch resultierende Aufspaltung der Methylprotonen vergrößert sich nach Komplexbildung von **1d** um das 3–6fache.

Auffällig ist, daß bei nahezu allen Komplexen (mit Ausnahme von **7b** und **8**) die Phenylprotonensignale nach tieferem Feld, die aliphatischen CH-Signale nach höherem Feld verschoben werden. Diese vergrößerte Abschirmung der aliphatischen Protonen, entsprechend einer erhöhten Elektronendichte im komplex gebundenen Liganden, steht im Einklang mit dem Befund, daß sich koordiniertes **1a** nicht alkylieren läßt.

In **11** bewirkt der Einfluß des Cyclopentadienyls eine große Abschirmung der Methylenprotonen und damit eine überdurchschnittliche Verschiebung der CH₂-Signale nach hohem Feld. Da die Methylenprotonen diastereotop und die beiden Phosphoratome nicht äquivalent sind, resultiert ein kompliziertes Multiplett. Die Beobachtung, daß die Cyclopentadienylprotonen nur mit einem Phosphoratom koppeln (nur 1 Dublett), läßt auf eine verzerrt tetragonal pyramidale Struktur von **11** schließen¹⁵⁾.

Tab. 3. ³¹P-NMR-Daten

Verb.	Chem. Verschiebung ^{a)}	Kopplungs-konstanten ^{b)} (Hz)	Verb.	Chem. Verschiebung ^{a)}	Kopplungs-konstanten ^{b)} (Hz)
1a	66.1		6e	71.3	
b	55.5		7b	93.6,	$J_{PP'} = 53$
				53.4	
c	56.5		8	70	
d	56.9		9	90.4,	
				49	
e	57.2		10	102.5	
2c	21.1	$J_{P_1P} = 3350$	11	128.2,	$J_{PP'} = 118$
				103.3	

^{a)} Lösungsmittel CH₂Cl₂; δ -Werte mit H₃PO₄ als externem Standard.

^{b)} ¹H rauschentkoppelt.

Die ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 3) der Verbindungen **1a–e, 6e, 8** und **10** mit zwei äquivalenten Phosphoratomen weisen wie erwartet nur ein ³¹P-Signal auf. Im Komplex **2c** führt die Kopplung mit ¹⁹⁵Pt zu drei P-Signalen. Die große ¹⁹⁵Pt-³¹P-Kopplungskonstante von 3350 Hz weist **2c** als *cis*-Komplex aus¹⁶⁾. Die Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome in **7b** und **11** führt zum Auftreten zweier Dubletts. Die beiden Singuletts im Spektrum von Komplex **9** zeigen, daß **1a** in dieser Verbindung sowohl als Chelat- wie als Brückenligand auftritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten, der Fa. I. C. I., Millbank, London, für ein Stipendium an P. W. L. zu großem Dank verbunden. Der Fa. Diamalt, München, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

¹⁵⁾ Vgl. T. A. George und C. D. Turnipseed, Inorg. Chem. **12**, 394 (1973).

¹⁶⁾ G. G. Mather, A. Pidcock und G. J. N. Rapsey, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2095.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Schlenkrohren ausgeführt. Die frisch destillierten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Die α -Aminosäure-methylester-hydrochloride wurden aus den entsprechenden Aminosäuren dargestellt¹⁷⁾. Zur Darstellung der *N,N*-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäure-methylester verwendete man frisch unter Stickstoff destilliertes Triethylamin und Chlordiphenylphosphin. Die N_2 -Atmosphäre ist in diesem Fall nur bis zur Abtrennung des Triethylamin-hydrochlorids notwendig.

Die Tetracarbonylnorbornadienkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram wurden zunächst nach bekannten Methoden¹⁸⁾, später einfacher durch Bestrahlen der Hexacarbonyle mit einem vierfachen Überschuß von 2,5-Norbornadien in THF und nach Abziehen des überschüssigen Liganden i. Hochvak. durch Heraussublimieren aus dem Rückstand gewonnen.

cis- $MCl_2(Ph_2PCl)_2$ ($M = Pd, Pt$)⁴⁾, $(\pi-C_7H_8)Mo(CO)_3$ ¹⁹⁾, $Mn(CO)_5Br$ ²⁰⁾, $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ ²¹⁾ und $[Rh(COD)Cl]_2$ ²²⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die photochemischen Reaktionen wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) im Quarztauchrohr mit Wasserkühlung durchgeführt. Abgespaltenes Kohlenmonoxid wurde in einer pneumatischen Wanne aufgefangen. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 325; ¹H- bzw. ³¹P-NMR-Spektren: Varian A-60- und HA 100-Gerät; optische Drehwerte: Polarimeter der Fa. Zeiss.

N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester (**1a**): 3.75 g (30 mmol) Glycin-methylester-hydrochlorid in 100 ml Chloroform werden mit 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin versetzt. Unter kräftigem Rühren werden dann langsam 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin zugetropft. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemp. wird die jetzt gelbe Lösung bis zur Trockne eingeeengt und zur Abtrennung des Triethylamin-hydrochlorids mit 150 ml Wasser 30 min stark gerührt. Die Lösung wird dekantiert und der verbleibende ölige Rückstand in 200 ml Ethanol bis zur Kristallisation gerührt. Farblose Kristalle, die mit 50 ml Ethanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 70%.

N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester (**1b**): Zur Suspension von 4.17 g (30 mmol) L-Alanin-methylester-hydrochlorid in 100 ml Toluol werden zunächst 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin, nach 6 min starkem Rühren langsam 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin zugetropft. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wird die entstandene gelbe Suspension abgefrittet und der Rückstand (Triethylamin-hydrochlorid) mit 50 ml Toluol ausgewaschen. Das Filtrat wird i. Hochvak. bis zur Trockne eingeeengt, das gebildete braune Öl in 100 ml Ether aufgenommen und vom verbleibenden braunen Niederschlag abgefrittet. Nach Abziehen des Ethers wird der ölige Rückstand in 150 ml Methanol bis zur Kristallisation stark gerührt. Die farblosen Kristalle werden mit Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 60%.

N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-phenylalanin-methylester (**1c**): Darstellung analog **1b**; Reaktionsdauer 3 Wochen, Ausb. 52%.

N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester (**1d**): Zur Lösung von 5.16 g (30 mmol) L-Valin-methylester-hydrochlorid in 150 ml Chloroform werden 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin

¹⁷⁾ Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 15, Georg Thieme, Stuttgart 1974.

¹⁸⁾ M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 2037; R. B. King und A. Franzaglia, Inorg. Chem. **5**, 1837 (1966).

¹⁹⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1958**, 4559.

²⁰⁾ R. Colton und M. J. McCormick, Aust. J. Chem. **29**, 1657 (1976).

²¹⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).

²²⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.

gegeben; nach 10 min Rühren läßt man 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin langsam zu-tropfen. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wird die entstandene gelbe Lösung zur Trockne eingeeengt, der ölige Rückstand 30 min mit 150 ml Wasser stark gerührt. Nach Abtrennen der wäßr. Triethylamin-hydrochlorid-Lösung wird das verbleibende Öl mit 300 ml Ether versetzt und bis zur Kristallisation gerührt. Die farblosen Kristalle werden aus heißem Aceton umkristallisiert. Ausb. 55%.

N,N-Bis(diphenylphosphino)-DL-methionin-methylester (**1e**): 6.0 g (30 mmol) DL-Methionin-methylester-hydrochlorid werden in 150 ml Toluol sehr fein suspendiert, dann werden nacheinander 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin und 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin zugegeben. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wird die gelbe Suspension abgefrittet und mit 50 ml Toluol gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende gelbbraune Öl in 20 ml Methanol aufgenommen, bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und der angefallene farblose Niederschlag beim Auftauen kalt abgefrittet und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 51%.

[*N,N*-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]dichloropalladium(II) (**2a**)

a) 0.26 g (0.68 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PhCN})_2$ und 0.35 g (0.77 mmol) **1a** werden zusammen in 20 ml Aceton 2 h rückflußgekocht. Nach Abkühlung der Lösung wird der ausgefallene blaßgelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 81%.

b) Zur Lösung von 0.48 g (0.78 mmol) *cis*-(Ph_2P) $_2\text{PdCl}_2$ in 20 ml alkoholfreiem Chloroform wird die Lösung von 0.98 g (0.78 mmol) Glycin-methylester-hydrochlorid und 0.32 ml (2.3 mmol) Triethylamin in 10 ml Chloroform gegeben. Die Lösung wird 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Ethanol und Ether ausgewaschen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt blaßgelbe Kristalle. Ausb. 30%. Analyse: gef. C 50.67 H 4.09 N 2.17.

[*N,N*-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-*PP'*]dichloropalladium(II) (**2b**): 0.19 g (0.5 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PhCN})_2$ und 0.26 g (0.5 mmol) **1d** werden in 20 ml Aceton 2 h unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird filtriert, der gelbliche Rückstand mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 59%.

[*N,N*-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]dichloroplatin(II) (**2c**)

a) 0.24 g (0.5 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PhCN})_2$ werden in 20 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 0.23 g (0.5 mmol) **1a** wird die Mischung 1 d bei Raumtemp. gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt feine farblose Kristalle. Ausb. 75%.

b) Zur Lösung von 0.62 g (0.88 mmol) *cis*-(Ph_2P) $_2\text{PtCl}_2$ in 40 ml alkoholfreiem Chloroform werden nacheinander 1.1 g (0.88 mmol) Glycin-methylester-hydrochlorid und 0.37 ml (2.64 mmol) Triethylamin gegeben. Nach 1 d Rühren wird die Lösung bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit Ethanol gerührt. Das unlösliche farblose Pulver wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 16%. Analyse: gef. C 45.35 H 3.56 N 2.36.

[*N,N*-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-*P,P'*]dichloroplatin(II) (**2d**): Zu 0.47 g (1 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PhCN})_2$ in 20 ml Chloroform wird eine Lösung von 0.5 g (1 mmol) **1d** in 10 ml Chloroform gegeben und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Ether fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Chloroform/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 72%.

Bis[*N,N*-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]rhodium(I)-tetraphenylborat (**3a**): Zur Suspension von 0.25 g (0.5 mmol) [(COD)RhCl] $_2$ in 30 ml warmem Methanol werden unter Rühren 0.9 g (2 mmol) **1a** gegeben. Es resultiert eine klare orangefarbene Lösung, zu der langsam 0.5 g (1.5 mmol) NaBPh $_4$ (gelöst in 10 ml Methanol) getropft werden. Der anfallende gelbe Niederschlag wird noch 5 min gerührt, dann abfiltriert, mit Methanol, Benzol und Ether gewaschen und aus Chloroform/Methanol/Ether umkristallisiert. Ausb. 67%.

Tab. 4. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

	Summenformel	Molmasse	Analyse			Schmp. (°C) ^{ci}	
			C	H	N		
1a	$C_{27}H_{25}NO_2P_2$	457.5 455 ^{a)}	Ber.	70.89	5.51	3.06	120
			Gef.	70.69	5.22	3.19	
b	$C_{28}H_{27}NO_2P_2$	473.5	Ber.	71.03	6.17	2.96	119
			Gef.	70.78	5.95	2.97	
c	$C_{34}H_{31}NO_2P_2$	547.6	Ber.	74.57	5.71	2.56	149
			Gef.	73.74	5.84	3.0	
d	$C_{30}H_{31}NO_2P_2$	499.6 501 ^{a)}	Ber.	72.13	6.26	2.81	182 – 183 (i. Vak.)
			Gef.	71.89	6.17	2.81	
e	$C_{30}H_{31}NO_2P_2S$	531.6	Ber.	67.78	5.88	2.63	148 – 150
			Gef.	67.28	6.0	2.60	
2a	$C_{27}H_{25}Cl_2NO_2P_2Pd$	634 730 ^{a)}	Ber.	51.09	3.97	2.22	265 – 267
			Gef.	50.78	4.02	2.18	
b	$C_{30}H_{31}Cl_2NO_2P_2Pd$	678 849 ^{a)}	Ber.	53.24	4.62	2.07	220
			Gef.	53.01	4.67	2.12	
c	$C_{27}H_{25}Cl_2NO_2P_2Pt$	723.6 769 ^{a)}	Ber.	44.81	3.48	1.94	290 – 292
			Gef.	44.73	3.27	2.10	
d	$C_{30}H_{31}Cl_2NO_2P_2Pt$	765.6	Ber.	47.07	4.08	1.83	308 – 310
			Gef.	46.9	4.08	1.65	
3a	$C_{78}H_{70}BN_2O_4P_4Rh$	1337 1625 ^{a)}	Ber.	70.07	5.28	2.09	206 – 209
			Gef.	70.38	5.56	2.14	
b	$C_{84}H_{82}BN_2O_4P_4Rh$	1421.1	Ber.	70.99	5.82	1.97	203 – 204
			Gef.	70.75	6.06	2.02	
4	$C_{31}H_{31}ClNO_3P_2Rh$	665 624 ^{a)}	Ber.	56.0	4.70	2.11	242 – 244 (i. Vak.)
			Gef.	56.20	5.0	2.16	
5	$C_{58}H_{54}Cl_2N_2O_6P_4Rh_2$	1275.7	Ber.	54.60	4.27	2.20	204
			Gef.	54.60	4.36	2.32	
6a	$C_{31}H_{25}CrNO_6P_2$	621.4 618 ^{a)}	Ber.	59.91	4.05	2.25	151 – 153
			Gef.	60.26	4.4	2.24	
b	$C_{31}H_{25}MoNO_6P_2$	665.4 684 ^{a)}	Ber.	55.95	3.79	2.10	161 – 162
			Gef.	56.02	3.41	2.09	
c	$C_{34}H_{31}MoNO_6P_2$	707.5 732 ^{a)}	Ber.	57.72	4.42	1.98	175
			Gef.	57.27	4.7	1.96	
d	$C_{34}H_{31}MoNO_6P_2S$	739.7	Ber.	55.21	4.24	1.89	140
			Gef.	55.86	4.64	1.88	
e	$C_{31}H_{25}NO_6P_2W$	753.4 752 ^{a)}	Ber.	49.42	3.35	1.86	165
			Gef.	49.90	3.69	1.99	
f	$C_{32}H_{27}NO_6P_2W$	767.4	Ber.	50.09	3.55	1.83	130 – 132
			Gef.	49.77	3.60	1.84	
7b	$C_{32}H_{25}NO_7P_2W$	781.4 744 ^{a)}	Ber.	49.19	3.22	1.79	135
			Gef.	49.25	3.09	1.76	
8	$C_{37}H_{25}NO_{12}P_2W^d)$	1105.3 930 ^{a)}	Ber.	40.21	2.28	1.27	160
			Gef.	41.92	3.06	1.49	
9	$C_{87}H_{75}Mo_2N_3O_{12}P_6$	1732.3 1760 ^{b)}	Ber.	60.32	4.36	2.43	160
			Gef.	60.43	4.50	2.46	
10	$C_{30}H_{25}BrMnNO_3P_2$	676.3	Ber.	53.3	3.73	2.07	178
			Gef.	53.8	3.63	2.16	
11	$C_{33}H_{30}ClMoNO_3P_2$	682.0	Ber.	58.11	4.43	2.05	230
			Gef.	58.21	4.45	2.13	
12	$C_{30}H_{32}Cl_2N_2O_4P_2Pd$	723.9 704 ^{a)}	Ber.	49.78	4.46	3.87	188
			Gef.	49.54	4.45	3.87	

^{a)} Osmometrisch in $CHCl_3$.

^{b)} Osmometrisch in Aceton.

^{c)} Alle Komplexe 2 – 12 zersetzen sich im Schmelzbereich.

^{d)} Die Analysenwerte und die niedrige Molmasse erklären sich aus einem ca. 30proz. Anteil von **7b**, was sich auch im IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

Tab. 5. Spezifisches Drehvermögen $[\alpha]_{20}^{\lambda}$ (15–65 mg ml⁻¹ in Chloroform)

Verbindung	λ [nm]:	578	546	436	405	365
1b		-57	-65	-105	-120	-130
c		-53	-60	-101	-120	-152
d		-77	-85	-150	-177	-219
2b		-32	-35			
d		-24	-25	-36	-40	-60
3b		+30	+43			
6c		+99	+120			

Bis[*N,N*-bis(diphenylphosphino)-*L*-valin-methylester-*P,P'*]rhodium(*I*)-tetraphenylborat (**3b**): 0.12 g (0.25 mmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ und 0.5 g (1 mmol) **1d** werden in 50 ml warmem Methanol solange gerührt, bis die Lösung klar ist. Nach langsamer Zugabe von 0.2 g (0.6 mmol) NaBPh_4 in 7 ml Methanol fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit geringen Mengen Methanol und Ether gewaschen wird. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether liefert gelbe Kristalle. Ausb. 57%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)-*L*-valin-methylester-*P,P'*]carbonylchlororhodium(*I*) (**4**): Zur Lösung von 0.195 g (0.5 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 5 ml Benzol wird die Suspension von 0.53 g (1.06 mmol) **1d** in 10 ml Benzol gegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich innerhalb weniger min ein gelber Niederschlag. Die Lösung wird noch 1 d gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen und getrocknet. Die Verbindung ist luftempfindlich. Ausb. 60%.

Bis[*N,N*-bis(diphenylphosphino)-*L*-alanin-methylester-*P,P'*]rhodium(*I*)-dicarbonyldichlororhodat(*I*) (**5**): Zur benzolischen Lösung (10 ml) von 0.195 g (0.5 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ werden 0.47 g (1 mmol) **1b** in 10 ml Benzol gegeben. Der gelbe Niederschlag wird nach 1 d Rühren abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt gelbe Kristalle. Ausb. 47%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]tetracarbonylchrom(*0*) (**6a**)

a) Die Lösung von 0.13 g (0.5 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ und 0.23 g (0.5 mmol) **1a** in 5 ml Methylenchlorid wird bei 40°C 6 h gerührt, wobei sie sich rot färbt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des freigesetzten Norbornadiens bei 40°C i. Hochvak. wird das verbleibende rote zähflüssige Öl durch Rühren in Pentan zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle werden mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 90%.

b) 0.22 g (1 mmol) Hexacarbonylchrom werden in 90 ml THF bis zur Abspaltung von 22.5 ml (1 mmol) CO bestrahlt (ca. 30 min). Nach Zugabe von 0.46 g (1 mmol) **1a** wird nach weiteren 30 min Bestrahlung wieder 1 mmol Kohlenmonoxid freigesetzt. Auch bei längerer Bestrahlung wird dann kein CO mehr abgespalten. Die nun rötliche THF-Lösung wird in einer Fritte durch eine 1 cm starke Al_2O_3 (neutral)-Schicht filtriert, dann bei 30°C bis zur Trockne eingengt und in Methylenchlorid aufgenommen. Die Fällung mit Pentan liefert ein gelbes Pulver. Ausb. 80%. Analyse: gef. C 61.88 H 4.37 N 2.20.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(*0*) (**6b**): Die Lösung von 0.23 g (0.76 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und 0.35 g (0.76 mmol) **1a** in 10 ml Methylenchlorid wird 3 h gerührt, wobei die Gelbfärbung intensiver wird. Vorsichtiges Versetzen mit Pentan liefert einen gelben, kristallinen Niederschlag, der abgefrittet und mit wenig Pentan gewaschen wird. Ausb. 90%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)-*L*-valin-methylester-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(*0*) (**6c**): Die Lösung von 0.16 g (0.53 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und 0.26 g (0.53 mmol) **1d** in 10 ml Methylenchlorid wird 1 d gerührt, dann etwas eingengt und mit soviel Hexan versetzt, daß die Lösung gerade noch

klar bleibt. Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels im N_2 -Strom fallen schließlich feine gelbe Kristalle aus. Ausb. 90%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)-DL-methionin-methylester-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(0) (6d): Die Lösung von 0.14 g (0.46 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ und 0.24 g (0.46 mmol) **1e** in 10 ml Methylenchlorid wird nach 1 d Rühren bei Raumtemp. i. Hochvak. vom Lösungsmittel und von Norbornadien befreit. Der Rückstand wird in wenig Ether (1–2 ml) aufgenommen und mit viel Pentan (40 ml) versetzt. Bei $-78^\circ C$ fällt ein hellgelber Niederschlag, der in der Kälte abgefrittet werden muß, da er beim Erwärmen gleich wieder in Lösung geht. Die große Löslichkeit ist die Ursache der geringen Ausb. von nur 40%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]tetracarbonylwolfram(0) (6e)

a) 0.15 g (0.38 mmol) $C_7H_8W(CO)_4$ werden in 10 ml Methylenchlorid mit 0.17 g (0.38 mmol) **1a** versetzt und 1 d gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von Pentan fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 80%. Analyse: gef. C 53.30 H 3.56 N 2.13.

b) 3.52 g (10 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 225 ml (10 mmol) Kohlenmonoxid bestrahlt (45 min). Nach Zugabe von 4.57 g (10 mmol) **1a** werden innerhalb 1 h bei der Bestrahlung weitere 10 mmol CO freigesetzt. Die THF-Lösung wurde in einer Fritte durch eine 2 cm starke Al_2O_3 (neutral)-Schicht filtriert. Das hellgelbe Filtrat wird i. Hochvak. bis zur Trockne eingengt und in einem 5:1-Hexan-Methanol-Gemisch wieder gelöst. Beim langsamen Einengen i. Vak. fallen allmählich hellgelbe Kristalle aus, die mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 73%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-*P,P'*]tetracarbonylwolfram(0) (6f): 0.35 g (1 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 80 ml THF bis zur Abspaltung von 22.5 ml (1 mmol) CO bestrahlt (45 min). Nach Zugabe von 0.47 g (1 mmol) **1b** wird die Bestrahlung fortgeführt. Nach 30 min sind weitere 22.5 ml Kohlenmonoxid freigesetzt. Das THF wird abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, mit viel Pentan überschichtet und 1 d auf $-40^\circ C$ abgekühlt. Es fällt ein öliges Niederschlag aus, der nach 2 d Rühren durchkristallisiert und als bräunlich gelbes Pulver isoliert werden kann. Ausb. 80%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P*]pentacarbonylwolfram(0)(7b): 0.35 g (1 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 90 ml THF bis zur Abspaltung von 22.5 ml (1 mmol) Kohlenmonoxid bestrahlt (30 min). Zu dieser gelben Lösung werden 0.46 g (1 mmol) **1a** gegeben und einige Stunden gerührt. Das THF wird i. Hochvak. bei Raumtemp. abgezogen, der Rückstand in etwas Methylenchlorid aufgenommen und bis zur einsetzenden Trübung mit Hexan versetzt. Beim Einengen der Lösung i. Vak. fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 80%.

μ -*[N,N*-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]decarbonyldiwolfram(0) (8): 0.7 g (2 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 90 ml THF bis zur Freisetzung von 45 ml (2 mmol) Kohlenmonoxid bestrahlt (30 min). Zu dieser Lösung werden 0.46 g (1 mmol) **1a** gegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird die Lösung bei Raumtemp. i. Hochvak. bis zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 50 ml Methanol versetzt, in dem sich ein Teil löst, der schwerlösliche Rest dagegen kristallin anfällt. Das feinkristalline gelbe Pulver wird abgefrittet, mehrmals mit wenig Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 45%.

μ -*[N,N*-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]-bis{*[N,N*-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-*P,P'*]tricarbonylmolybdän(0)} (9): Die rote Lösung von 0.17 g (0.6 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$ und 0.41 g (0.9 mmol) **1a** in 10 ml Methylenchlorid wird 4 d bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Farbänderung nach Gelbbraun erfolgt. Nach Filtrieren durch eine ca. 2 cm starke Al_2O_3 (neutral)-Schicht mit Methylenchlorid als Laufmittel verbleibt eine rötlich gelbe Lösung (dunkelbrauner Rest wird adsorbiert). Einengen und langsames Versetzen mit Pentan

liefert einen hellgelben Niederschlag, der abgefrittet, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 60%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']bromotricarbonylmangan(I) (10): Die Lösung von 0.27 g (1 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und 0.46 g (1 mmol) **1a** in 10 ml Toluol wird unter Rühren auf 90°C erhitzt, wobei heftige Gasentwicklung eintritt. Es wird noch 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann wird die Lösung eingengt und langsam mit Pentan versetzt. Es fallen gelbe Kristalle aus, die abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 80%.

[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']carbonylchloro-(π -cyclopentadienyl)-molybdän(II) (11): 0.28 g (1 mmol) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und 0.46 g (1 mmol) **1a** werden in 50 ml Toluol 1 d rückflußgekocht. Die nun dunkelrote und klare Lösung wird auf ca. 10 ml eingengt, wobei ziegelrote Kristalle ausfallen, die abgefrittet, mit Toluol und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 58%.

trans-Bis[N-(diphenylphosphino)glycin-methylester-P]dichloropalladium(II) (12): Zur Lösung von 0.38 g (0.62 mmol) *cis*-(Ph_2PCl_2) $_2\text{PdCl}_2$ in 15 ml alkoholfreiem Chloroform werden 0.16 g (1.27 mmol) Glycin-methylester-hydrochlorid und 0.4 ml (2.9 mmol) Triethylamin gegeben. Nach eintägigem Rühren wird bis zur Trockne eingengt. Auf Zugabe von Ethanol erhält man zunächst eine klare Lösung, aus der nach einigen Minuten ein gelber Niederschlag ausfällt. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt gelbe Kristalle. Ausb. 27%.

Spaltung der P–N-Bindung von **1a**

a) *In Benzol*: Durch eine Lösung von 0.4 g (0.88 mmol) **1a** in 10 ml Benzol wird 5 min Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Zugabe von Ether wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wird als Glycin-methylester-hydrochlorid identifiziert. Ausb. 100%. Schmp. 173–174.5°C (Lit. 175°C).

b) *In Methanol*: Durch die Suspension von 0.15 g (0.33 mmol) **1a** in 30 ml Methanol wird Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich die Lösung erwärmt und klar wird. Man rührt bei Raumtemp. noch 30 min und entfernt das Lösungsmittel. Der verbleibende ölige Rückstand wird in 2 ml Methanol aufgenommen. Auf Zugabe von Ether fällt das farblose Glycin-methylester-hydrochlorid aus. Ausb. 100%.

*Alkylierung von **1a***: Zu 0.112 g (1 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 5 ml trockenem THF tropft man bei –70°C 0.457 g (1 mmol) **1a** in 2 ml THF, rührt noch 10 min und tropft dann 0.12 ml (1 mmol) Benzylbromid zu. Nach 15 min läßt man die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemp. kommen, zieht das Solvens i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 10 ml Ether und 6 ml Wasser auf. Nach kräftigem Schütteln wird die organische Phase i. Hochvak. bis zur Trockne eingengt (Wasser muß unbedingt entfernt sein). Das gelbliche Rohprodukt wird in Ether/Ethanol gelöst, dann wieder etwas eingengt. Beim langsamen Versetzen mit Pentan bildet sich ein farbloser Niederschlag, der IR- und NMR-spektroskopisch als *N,N*-Bis(diphenylphosphino)-DL-phenylalanin-methylester identifiziert wurde. Ausb. 60%. Analyse: gef. C 73.7 H 5.47 N 2.69; Schmp. 153–154°C.

Katalytische Versuche mit **4**

a) 5 ml 1-Hexen werden mit 0.01 g **4** 19 h bei Raumtemp. unter 36 at Wasserstoffdruck gerührt. Ausb. an Hexan \approx 90%.

b) 5 ml Cyclohexen werden mit 0.01 g **4** im Autoklaven bei 40 at Wasserstoff- und 30 at Kohlenmonoxidpartialdruck 19 h bei 80°C gerührt, wobei Cyclohexylaldehyd in 80proz. Ausb. entsteht.

c) 6.5 ml α -Methylstyrol werden mit 0.01 g **4** im Autoklaven bei einem Wasserstoff- und Kohlenmonoxidpartialdruck von 40 at und 30 at bei 80°C 18 h gerührt. Als Hydroformylierungsprodukt wird nur 3-Phenylbutanal gefunden. Ausb. 60%.